

ЗАО «АКВИЛОН»



МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
продовольственное сырье, пищевые продукты и продукты детского питания

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ ДОЛИ МЫШЬЯКА И РТУТИ
В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ, ПРОДОВОЛЬСТВЕННОМ СЫРЬЕ
И ПРОДУКТАХ ДЕТСКОГО ПИТАНИЯ
МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

ФР.1.31.2008.01730

Методика выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации тяжелых металлов и токсичных элементов (кадмия, свинца, меди, цинка, висмута, таллия, серебра, никеля, кобальта, селена, железа, мышьяка, сурьмы, ртути, марганца) в воздухе рабочей зоны методом инверсионной вольтамперометрии метрологически аттестована ФГУП «Всероссийским научно-исследовательским институтом Метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС») Федерального Агентства по техническому регулированию и метрологии Свидетельство о метрологической аттестации № 15-08 от 04 марта 2008

Методика прошла апробацию в испытательных лабораториях ЦСМ, ЦГСЭН и предприятий перерабатывающей промышленности.

Регламентированный в МВИ метод инверсионной вольтамперометрии определения массовой концентрации тяжелых металлов и токсичных элементов (кадмия, свинца, меди, цинка, висмута, таллия, серебра, никеля, кобальта, селена, железа, мышьяка, сурьмы, ртути, марганца) в воздухе рабочей зоны может применяться в испытательных лабораториях Госсанэпиднадзора, лабораториях предприятий отрасли.

МВИ не имеет ограничения срока действия.

МВИ считается подлинником при наличии печати разработчика

Учетный номер экземпляра _____

Разработчик:

ЗАО «Аквилон»

Адрес: 111024, г.Москва, пр.2-й Кабельный, д.1
тел./факс (495) 925 72 20 (21) (многоканальный)

E-mail: akvilon@akvilon.su

Право тиражирования принадлежит разработчику.

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения ЗАО " АКВИЛОН» преследуется по ст.146 УК РФ.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ИОНОВ МЫШЬЯКА И РТУТИ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ, ПРОДОВОЛЬСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ДЕТСКОГО ПИТАНИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика выполнения измерений устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой доли мышьяка и ртути в пищевой продукции, продовольственном сырье и продуктах детского питания.

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой доли мышьяка и ртути в пищевой продукции, продовольственном сырье и продуктах детского питания в диапазонах и с погрешностями, приведенными в таблице 1.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ Р 8.563-96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений.
- ГОСТ Р ИСО 5725-2002 (Части 1-6) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.
- СанПиН 2.3.2.1078-01 Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов.
- МУК 4.1.985-00 Определение содержания токсичных элементов в пищевых продуктах и продовольственном сырье. Методика автоклавной пробоподготовки.
- МУК 4.1.986-00 Методика выполнения измерений массовой доли свинца и кадмия в пищевых продуктах и продовольственном сырье методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии.

3 ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем стандарте используют определения и сокращения с учетом требований ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 1.12, ГОСТ 8.563, СанПиН 2.3.2.1078-01.

4 СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Инверсионно-вольтамперометрический метод основан на зависимости тока, проходящего через ячейку анализатора с анализируемым раствором, от массовой доли элемента, содержащегося в растворе и функционально связанного с формой и параметрами приложенного к электродам поляризирующего напряжения.

Инверсионно-вольтамперометрический метод базируется на способности анализируемого элемента электрохимически накапливаться на поверхности или в объеме ин-

дикаторного (рабочего) электрода и растворяться в процессе анодной или катодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента.

Высота пика элемента, регистрируемого на вольтамперограмме, пропорциональна массовой доле элемента в растворе.

Процесс вольтамперометрического определения содержания элементов в инверсионном режиме включает в себя:

- электрохимическую очистку измерительного (рабочего) электрода;
- электрохимическое накопление элемента на измерительном электроде;
- электрорастворение накопленного элемента при развертке потенциала при заданных режимах.

Массовую концентрацию элемента в растворах проб после их минерализации определяют методом «стандартных добавок», не требующим построения градуировочной кривой.

«Метод стандартных добавок» основан на регистрации циклов вольтамперограмм при одних и тех же параметрах измерений (приложение А) серии растворов:

1) фонового электролита (фона); 2) пробы, подготовленной к измерениям; 3) той же пробы, в которую вводят раствор-добавку измеряемого элемента, с известной массовой концентрацией.

Объем раствора-добавки, вносимого в измеряемую пробу после регистрации вольтамперограмм, подбирают таким образом, чтобы после введения раствора-добавки в пробу высота аналитического пика определяемого элемента на вольтамперограмме увеличивалась в (1,53) раза. Раствор-добавку можно вводить последовательно несколько раз*, однако суммарный объем всех добавок* не должен превышать 10% (2 см³) объема пробы в ячейке.

*Примечание** Объем(ы) растворов- добавок, количество их и массовая концентрация регистрируются в программе анализатора.

Результаты измерений рассчитываются автоматически сравнением значений аналитических сигналов элемента на вольтамперограммах серии растворов.

5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и её составляющих) результатов измерений при доверительной вероятности $P=0,95$ не превышает значений, приведенных в таблице 1 для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 1

Наименование элемента	Диапазон измерений массовой доли, млн ⁻¹ (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, % при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ _r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _R , %	Предел повторяемости, r, % P=0,95, n=2
Мышьяк	От 0,0020 до 0,020 вкл.	30	8	14	22
	Св. 0,020 до 5 вкл.	25	5	12	14
Ртуть	От 0,0020 до 0,020 вкл.	30	9	14	25
	Св. 0,020 до 0,9 вкл.	18	5	9	14

6 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Температура окружающего воздуха, °С	20 – 35
Атмосферное давление, кПа	84,0 - 106,1 (760 ± 30 мм рт.ст.)
Относительная влажность воздуха, %	65 ± 15
Частота питающей сети, Гц	50 ± 1
Напряжение питания в сети, В	220 ⁺²² ₋₃₃

7 ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ МЫШЬЯКА

7.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

7.1.1 Анализатор вольтамперометрический АКВ по ТУ 4215-001-81696414 с трехэлектродным датчиком и системой сбора и обработки данных со следующими метрологическими характеристиками:

предел обнаружения ионов кадмия, мг/дм³ $5 \cdot 10^{-5}$

предел допускаемых значений относительного (СКО) случайной составляющей погрешности результатов измерений, % - не более 4.

7.1.2 Государственные стандартные образцы состава растворов ионов мышьяка с аттестованным значением массовой концентрации 0,1 мг/см³ и относительной погрешностью аттестованного значения не более ±1 %.

Например: ГСО раствора ионов мышьяка 7344;

7.1.3 Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г кл. специальный по ГОСТ 24104.

7.1.4 Дозаторы медицинские лабораторные переменного объема 5 – 100 и 200 – 1000 мкл по ГОСТ 28311.

7.1.5 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169: вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см³.

7.1.6 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2 класса точности по ГОСТ 1770: колбы мерные наливные вместимостью 25 см³; 50 см³; 100 см³; 500 см³; 1000 см³; цилиндры вместимостью 10 см³; 25 см³; 50 см³; 100 см³; 1000 см³; пробирки мерные вместимостью 10 см³; 15 см³; 20 см³.

7.1.7 Шкаф сушильный лабораторный с диапазоном регулирования температуры 40 - 150⁰С.

7.1.8 Аналитический автоклав МКП-04 или МКП-05 АНКОН - АТ-2 или электропечь сопротивления камерная лабораторная с диапазоном регулирования температуры 200 - 1100⁰С.

7.1.9 Аппарат для приготовления бидистиллированной воды (стеклянный) АСД-4 по ГОСТ 28165.

7.1.10 Баня песчаная

7.1.11 Чаши выпарительные вместимостью 20 – 50 см³ по ГОСТ 29225 или по ГОСТ 1990

7.1.12 Воронки фильтрующие ВФ-1-32 ПОР 40 ТХС, В-25-312 ХС, В-36-50 ХС по ГОСТ 25336.

7.1.13 Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

7.1.14 Калий хлористый по ГОСТ 423

7.1.15 Кислота азотная марки "ос.ч" по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 (d =1,42 г/см³).

7.1.16 Спирт этиловый ректификованный, технический по ГОСТ 18300

7.1.17 Кислота серная по ГОСТ 4204 (d =1,84 г/см³).

7.1.18. Кислота соляная по ГОСТ 14261 (d =1,185 г/см³).

7.1.19 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.1.20 Гидразин сернокислый, марки "ч.д.а" по ГОСТ 5841.

7.1.21 Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N'N' - тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652 или по ТУ 6-09-2540-72, марки "х.ч" или по ТУ 6-09-2540-72, марки «х.ч.»

Примечание - Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных выше. Все реактивы должны быть квалификации ос.ч или х.ч.

7.2 Порядок подготовки к измерениям

При подготовке к выполнению измерений выполняют следующие работы: подготовку посуды, приготовление растворов, подготовку анализатора к работе.

7.2.1 Подготовка посуды

Новую и загрязненную посуду тщательно промывают хромовой смесью, затем многократно споласкивают водопроводной водой, несколько раз - дистиллированной водой, а затем трижды - бидистиллированной водой.

При выполнении измерений непосредственно перед использованием подготовленную посуду дополнительно промывают раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль и тщательно ополаскивают бидистиллированной водой.

7.2.2 Приготовление растворов

7.2.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации 2 моль

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ наливают немного бидистиллированной воды и осторожно цилиндром приливают 165 см³ концентрированной соляной кислоты ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$). Раствор перемешивают и после охлаждения доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора 6 месяцев.

7.2.2.2 Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль

В мерную колбу вместимостью 1 дм³, в которую добавляют 500 см³ бидистиллированной воды, цилиндром вносят 82,5 см³ концентрированной соляной кислоты ($d = 1,185 \text{ г/см}^3$) и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора 6 месяцев.

7.2.2.3 Приготовление насыщенного раствора гидразина сернокислого

В стакан, вместимостью 200 см³ цилиндром наливают 100 см³ бидистиллированной воды, добавляют пипеткой 1 см³ концентрированной серной кислоты ($d=1,84 \text{ г/см}^3$) и перемешивают. В полученный раствор добавляют небольшими порциями гидразин сернокислый, растворяя его до получения насыщенного раствора. Срок хранения раствора 1 месяц.

7.2.2.4 Приготовление раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль

9,3 г соли динатриевой этилендиамина-N,N,N' N'-тетрауксусной кислоты 2-водной (трилона Б) (результат взвешивания записывают до одного десятичного знака) помещают мерную колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в бидистиллированной воде, после чего содержимое колбы доводят до метки и перемешивают. Срок хранения раствора 1 месяц.

7.2.2.5 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия

Калий хлористый растворяют при нагревании в 150 см³ дистиллированной воды до насыщения. Горячий раствор фильтруют и охлаждают до комнатной температуры. Раствор хранят в контакте с выпавшими кристаллами соли. Срок хранения 12 месяцев.

7.2.2.6 Приготовление раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль

В мерную колбу вместимостью 1 дм³, в которую добавляют 500 см³ бидистиллированной воды, цилиндром вместимостью 100 см³ вносят 62 см³ концентрированной азотной кислоты ($d = 1,42 \text{ г/см}^3$) и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

7.2.2.7 Приготовление раствора-добавки ионов мышьяка массовой концентрации 10,0 мг/дм³

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, затем 5,0 см³ раствора с помощью пипетки переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Объем раствора доводят до метки насыщенным раствором гидразина сернокислого, приготовленного по 7.2.2.3, и перемешивают. Приготовленный раствор **перед применением выдерживают не менее суток**. Срок хранения раствора не более 30 дней.

7.3 Подготовка анализатора к измерениям

7.3.1 Анализатор подготавливают к работе в соответствии с руководством по эксплуатации прибора. В электрохимическую ячейку анализатора устанавливают электрод сравнения, заполненный за **24 часа** до начала работы насыщенным раствором хлористого калия и электрод АКУ-2 (золотой).

При отсутствии или неисправности электрода сравнения включать электрохимическую ячейку категорически запрещается!

7.3.2 Работоспособность анализатора устанавливают по появлению на дисплее анализатора после его включения надписи «Тест прошел». Чистоту электрохимической ячейки по каждому определяемому иону проверяют в соответствии с руководством по эксплуатации. **Проверка чистоты электрохимической ячейки является обязательной операцией**

8 ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ИОНОВ РТУТИ

8.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

8.1.1 Анализатор вольтамперометрический по 7.1.1.

8.1.2 Государственный стандартный образец состава раствора ионов ртути с аттестованным значением массовой концентрации 1,0 мг/см³ и относительной погрешностью аттестованного значения не более (± 1) %.

Например: ГСО раствора ионов ртути 7343.

Примечание - Допускается применение других ГСО раствора ионов ртути с метрологическими характеристиками не хуже указанных.

8.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по 7.1.3-7.1.20

8.1.4 Кислота хлорная, марки "х.ч" по ТУ 6-09-2878.

8.2 Порядок подготовки к измерениям по 7.2

8.2.1 При измерении массовой концентрации ртути к чистоте посуды предъявляются высокие требования

8.2.2 Приготовление растворов

8.2.2.1 *Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль*

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ пипеткой вносят 8,5 см³ концентрированной (d = 1,185 г/см³) соляной кислоты и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Срок хранения не более 6 месяцев.

8.2.2.2 Приготовление раствора фоновго электролита

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ пипеткой вместимостью 10 см³ вносят 10 см³ хлорной кислоты (d=1,50-1,51 г/см³), цилиндром вместимостью 50 см³ добавляют 30 см³ раствора соляной кислоты, приготовленного по 8.2.2.1. Объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения не более 6 месяцев.

8.2.2.3 Приготовление насыщенного раствора хлористого калия по 7.2.2.5.

8.2.2.4 Все растворы хранят в склянках боросиликатного стекла.

8.2.2.5 Приготовление раствора ионов ртути с массовой концентрацией ионов ртути 100,0 мг/дм³

Вскрывают стеклянную ампулу ГСО, выливают содержимое в сухой стакан, затем 5,0 см³ раствора пипеткой вместимостью 5 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой.

8.2.2.6 Приготовление растворов-добавок ионов ртути с массовыми концентрациями (0,1 - 10,0) мг/дм³

Раствор-добавку массовой концентрации ионов ртути 10 мг/дм³ готовят разбавлением раствора, приготовленного по 8.2.2.5, бидистиллированной водой в соответствии с таблицей 2.

Растворы с массовой концентрацией ионов ртути 1,0 и 0,1 мг/дм³ готовят методом **последовательного разбавления раствором фоновго электролита** в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 - Приготовление растворов-добавок ионов ртути

Массовая концентрация раствора ионов ртути, мг/дм ³	Объем раствора, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Массовая концентрация раствора-добавки, мг/дм ³	Срок хранения
100	5	50	10,0	30 дней
10	5	50	1,0*	готовят в день определения
1	5	50	0,1*	
* растворы, наиболее часто используемые для добавок				

8.3 Подготовка анализатора к измерениям по 7.3

Примечание - Для анализа проб на содержание ртути рекомендуется использовать отдельный комплект электродов (вспомогательного, измерительного и сравнения) и посуды.



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ
РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46

E-mail: analyt-vm@vniims.ru

Тел. (495) 437 9419

Факс: (495) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 21-08

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений массовой доли мышьяка и ртути в пищевой продукции, продовольственном сырье и продуктах детского питания методом инверсионной вольтамперометрии

Методика выполнения измерений массовой доли мышьяка и ртути в пищевой продукции, продовольственном сырье и продуктах детского питания методом инверсионной вольтамперометрии, разработанная ЗАО "Аквилон", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности средне-квадратического отклонения повторяемости и показателя правильности.

Дата выдачи 4 марта 2008 года

Заместитель директора



В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Наименование элемента	Диапазон измерений массовой доли, млн ⁻¹ (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ _r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ _R , %	Предел повторяемости, г, %, P=0,95, n=2
Мышьяк	От 0,0020 до 0,020 вкл.	30	8	14	22
	Св. 0,020 до 5 вкл.	25	5	12	14
Ртуть	От 0,0020 до 0,020 вкл.	30	9	14	25
	Св. 0,020 до 0,9 вкл.	18	5	9	14

Начальник отдела



Ш. Р. Фаткудинова